Untersuchungen an der ultraroten Eigenschwingung der Karbonate bei 7 μ

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität

zu Marburg

vorgelegt von

Florenz Dane

aus Düsseldorf

Marburg 1927

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

1928

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 18. März 1927

Berichterstatter: Herr Privatdozent Dr. Hermann Senftleben

Tag der mündlichen Prüfung: 21. März 1927

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

A. Einleitung und Problemstellung 1
B. Messungen in natürlichem Licht 3
Reflexionsmessungen an Magnesit, Eisenspat, Dolomit und Strontianit senkrecht zur optischen Achse
1. Versuchsanordnung 3
2. Die Reflexionseinrichtung 4
3. Ergebnisse der Messungen 6
C. Messungen mit polarisiertem Licht 10
Reflexionsmessungen an Flächen, die unter verschiedenen Winkeln gegen die optische Achse orientiert sind
1. Die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens einer Kalkspatfläche von der Lage der optischen Achse 10
2. Messungen an den Rhomboederflächen von Dolomit, Eisenspat und Magnesit 19
3. Drudes Theorie der Reflexion an absorbierenden Kristallen . 20
4. Die Apparaturpolarisation 22
D. Zusammenfassung 25

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556026_0121

A. Einleitung und Problemstellung.

Die Struktur der CO_3-Gruppe wird durch die Röntgenanalyse bestimmt als gleichseitiges Dreieck der O-Atome, in dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom liegt. Einem solchen System kommen nach Kornfeld[1]) und Brester[2]) drei aktive Eigenschwingungen zu, die sich als Stellen selektiver Reflexion im ultraroten Spektrum zeigen müssen. Messungen von Cl. Schaefer und M. Schubert[3]) zeigen in Übereinstimmung damit bei allen Karbonaten drei Maxima des Reflexionsvermögens bei rund 7,11 μ und 14 μ, die der CO_3-Gruppe zuzuschreiben sind. Die Maxima bei 7 μ und 14 μ gehören dem ordentlichen Strahl, das bei 11 μ dem außerordentlichen Strahl an.

Bei einigen der untersuchten Stoffe treten jedoch die dem ordentlichen Strahl zukommenden Reflexionsmaxima als Doppelmaxima auf. Ist das bei allen Karbonaten der Fall, so müssen der CO_3-Gruppe nicht drei, sondern fünf Eigenschwingungen zugeschrieben werden. Nach Brester läßt sich das dahin deuten daß das Dreieck der O-Atome nicht als gleichseitig, sondern höchstens als gleichschenklig angenommen werden darf.

Messungen von F. Matossi[4]) haben für Kalkspat eine Aufspaltung der Eigenschwingung bei 7 μ in zwei Maxima bewiesen. Ferner haben Absorptionsmessungen an mehreren Karbonaten gezeigt, daß die kurzwelligen Absorptionsmaxima, die sich als Kombinationsschwingungen der Eigenschwingungen bei 7 μ und 14 μ deuten lassen, Doppelmaxima sind[5]).

---

[1]) H. Kornfeld, Z. f. Physik 26 (1924).

[2]) C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen. Diss. Utrecht.

[3]) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. 50 (1916).

[4]) F. Matossi, Reflexions- und Absorptionsmessungen an Karbonaten im kurzwelligen Ultrarot, Marburger Diss. 1926.

[5]) Cl. Schaefer, K. Bormuth, F. Matossi, Z. f. Phys. Bd. 39 (1926).

So scheint die komplexe Struktur der dem ordentlichen Strahl zugehörigen Eigenschwingungen erwiesen. Immerhin war es wünschenswert, auch bei den Grundschwingungen selbst die Aufspaltung nachzuweisen. Und so veranlaßte mich Professor Cl. Schaefer, bei den zur Verfügung stehenden Karbonaten das Reflexionsmaximum bei 7 μ im Hinblick auf seine Struktur genau durchzumessen.

Zu erwähnen ist, daß W. W. Coblentz[6]) bei fast allen Karbonaten eine Aufspaltung des Maximums bei 7 μ in zwei, zum Teil sogar in drei Maxima fand. Seine Messungen sind jedoch zu Schlüssen auf die Struktur der Eigenschwingung nicht zuverlässig genug. Ich komme auf seine Arbeiten bei Besprechung meiner Ergebnisse zurück.

Noch eine zweite Eigenschaft des kurzwelligen Reflexionsmaximums bedurfte einer Untersuchung. Dr. Matossi hatte beim Kalkspat in linearpolarisiertem Licht die Intensität des in den beiden Teilmaximis bei 6,685 μ und 6,975 μ reflektierten Lichtes in Abhängigkeit von der Lage der Achse gegen die reflektierende Fläche und die Einfallsebene untersucht. Er fand ein völlig verschiedenes Verhalten der beiden Maxima. Die Messungen blieben unveröffentlicht, da die Untersuchung des Effekts zuvor auf breiterer Grundlage durchgeführt werden sollte.

So wurde in der vorliegenden Arbeit die Intensitätsverteilung des reflektierten Lichtes in Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung der reflektierenden Fläche und ihrem Azimut gegen die Einfallsebene im Bereich der ganzen Eigenschwingung untersucht. Ähnliche Messungen hat schon John Koch[7]) ausgeführt. Ich komme bei Besprechung der Versuche auf sie zurück. Ich möchte gleich hier bemerken, daß sich der von Matossi gemessene Effekt nicht als ein ungleiches Verhalten der beiden Teilmaxima, sondern als eine dem Reflexionsmaximum als Ganzem zukommende Eigenschaft erwiesen hat.

---

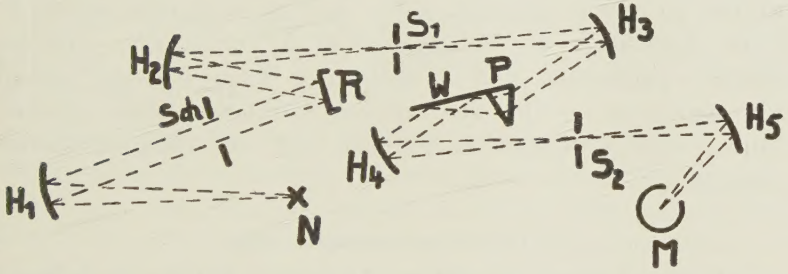
[6]) W. W. Coblentz, Investigations of infra-red spectra, part V (1908).

[7]) John Koch, Arkiv för Mathematik, Astronomie och Fysik Bd. 7 (1912).

B. Messungen in natürlichem Licht.

Reflexionsmessungen an Magnesit, Eisenspat, Dolomit und Strontianit senkrecht zur optischen Achse.

1. Versuchsanordnung.



Figur 1.

Die Versuchsanordnung war die übliche. Sie ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Es bedeuten:

N Nernstbrenner,
H_1, H_2, H_5 Hohlspiegel von 18 cm Brennweite,
H_3, H_4 Hohlspiegel von 36 cm Brennweite,
Sch Klappschirm,
R Reflektierende Platte (Kristall- oder Planspiegel),
S_1, S_2 Spalte,
P Prisma,
W Wadsworthspiegel,
M Mikroradiometer.

Der Einfallswinkel gegen die reflektierende Fläche betrug ca. 10°.

Der Strahlengang verlief horizontal; die reflektierenden Flächen standen also vertikal.

Bei Messungen mit polarisiertem Licht wurde vor den Klappschirm ein Selenpolarisator gestellt. Bei Einführung des Polarisators blieb der Strahlengang ungeändert. Eine genaue Beschreibung des Apparates findet sich bei Cl. Schaefer und M. Schubert[8]).

Sämtliche Messungen wurden in parallelem Licht ausgeführt. Für die spektrale Zerlegung diente ein Flußspatprisma (brechender Winkel 60°). Zu den letzten Messungen mußte ein Steinsalzprisma (brechender Winkel 60° 20′) benutzt werden, da das Flußspatprisma nicht mehr zur Verfügung stand. Als Klappschirm wurde eine 1 mm dicke Glasplatte benutzt. Die Spalte wurden so schmal gemacht, als es möglich war, ohne durch zu kleine Ausschläge die Meßgenauigkeit zu vermindern. Die benutzten Spaltbreiten sind in spektraler Breite bei den Kurven mit angegeben. — Um vor äußeren Störungen sicher zu sein, wurden alle Messungen nachts und nur bei ruhigem Wetter gemacht.

2. Die Reflexionseinrichtung.

Wegen der ungleichmäßigen Absorption der Strahlung durch den Wasserdampf im Gebiete von 7 μ ist es notwendig, von Punkt zu Punkt auch die auffallende Energie zu bestimmen. Es geschieht das in der Weise, daß die Reflexion abwechselnd am Kristall und einer Vergleichssubstanz (Stahl- oder Silberspiegel) stattfindet.

Zuerst wurde folgende Reflexionseinrichtung benutzt: Spiegel und Kristall waren auf einem horizontalen Tischchen angebracht, das um eine vertikale Achse drehbar war. Zwei Anschläge bestimmten die Einstellung so, daß Spiegel oder Kristall an die Stelle R (Fig. 1) kamen. Doch diese Einrichtung erwies sich als unzuverlässig; denn eine falsche Einstellung ändert den Einfallswinkel, verschiebt also das Bild des Nernstbrenners seit-

[8]) l. c. S. 290.

lich auf dem Spektrometerspalt. Da das Bild nur eine Breite von etwa 1,5 mm hat, kann eine kleine Ungenauigkeit in der Einstellung schon erhebliche Fehler hervorrufen. Solche Fehler lassen sich wegen der Erschütterung beim jedesmaligen Anschlagen gar nicht vermeiden.

Es mußte also die Benutzung von Anschlägen beim Auswechseln der reflektierenden Flächen umgangen werden. Dies wurde in folgender Weise erreicht: Spiegel und Kristall wurden an einer mit zwei kreisförmigen Blendenöffnungen versehenen vertikalen Scheibe befestigt, die um eine horizontale Achse drehbar war. Am anderen Ende der Achse befand sich eine Scheibe, die an einer festen Marke vorbeilief und zwei scharf eingeritzte Marken trug, die die Einstellung bestimmten. Mit der Lupe konnte man also genau einstellen, ohne eine Erschütterung zu verursachen.

Beim Einjustieren des Kristalls war besonders darauf zu achten, daß seine reflektierende Fläche genau parallel der Spiegelebene war. Ist nämlich der Einfallswinkel des auffallenden Lichtes bei den beiden reflektierenden Flächen verschieden, so ist auch der Einfallswinkel auf den ersten Spektrometerspiegel nicht für beide Flächen der gleiche, und das bedingt eine Verschiebung der Reflexionskurven des Kristalls bzw. der Vergleichssubstanz gegeneinander. Die durch Division der beiden Reflexionskurven sich ergebende Kurve, die das Reflexionsvermögen darstellen soll, wird dadurch völlig verzerrt. Sie zeigt eine Reihe von Maximis, die mit den Maximis der freien Strahlung ziemlich genau zusammenfallen [9]). (Die Kurve der freien Strahlung ist in Fig. 2 c dargestellt.)

---

[9]) Auf diese Verschiebung ist wohl das scheinbare Auftreten einer Feinstruktur beim Kalkspat zurückzuführen, das Matossi (l. c.) bei seinen ersten Messungen fand, und die Zackenform seiner Aragonitkurve, die er auch den Störungen durch Wasserdampf zuschreibt. Auch die Messungen von W. W. Coblenz (l. c.) zeigen solche Störungen.

3. Ergebnisse der Messungen.

Die Ergebnisse der Messungen zeigen Fig. 2 und 3. Die Kurven stellen die Mittelwerte aus einer größeren Zahl von Meßreihen dar. Man erkennt, daß es bei keiner der untersuchten Substanzen gelungen ist, eine deutliche Auflösung der Eigenschwingung in zwei Maxima nachzuweisen. Die kleinen Einsenkungen in den Kurven liegen vollständig innerhalb der Fehlergrenze. Da Probemessungen am Kalkspat eine Trennung der Maxima deutlich ergaben, muß angenommen werden, daß die Aufspaltung bei den von mir untersuchten Stoffen weit kleiner ist als beim Kalkspat. Dieses Ergebnis ist um so erstaunlicher, als die Absorptionsmessungen in der Oktave eine bei allen Substanzen fast gleichgroße Aufspaltung zeigen. Eine Erklärung für das ungleichmäßige Verhalten bei der Reflexion ist bisher nicht gelungen.

Im einzelnen ist zu den Kurven folgendes zu sagen:

Magnesit und Eisenspat, beide einachsig (Fig. 2a u. b), waren nur in parallel zur Achse geschnittenen Stücken vorhanden. Die Platten wurden so einjustiert, daß die Achse mit der Einfallsebene einen Winkel von 45° bildete. Obwohl für einen Teil des einfallenden (unpolarisierten) Lichtes also die Schwingungen parallel der Achse waren, gibt, wie durch später zu beschreibende Messungen am Kalkspat belegt wird, der Gang der Kurven ungefälscht den Verlauf des Reflexionsvermögens für das senkrecht zur Achse schwingende Licht. Der absolute Wert des maximalen Reflexionsvermögens wird aber durch die Messungen nicht gegeben. Es kam ja auch nur auf die Form der Kurven an.

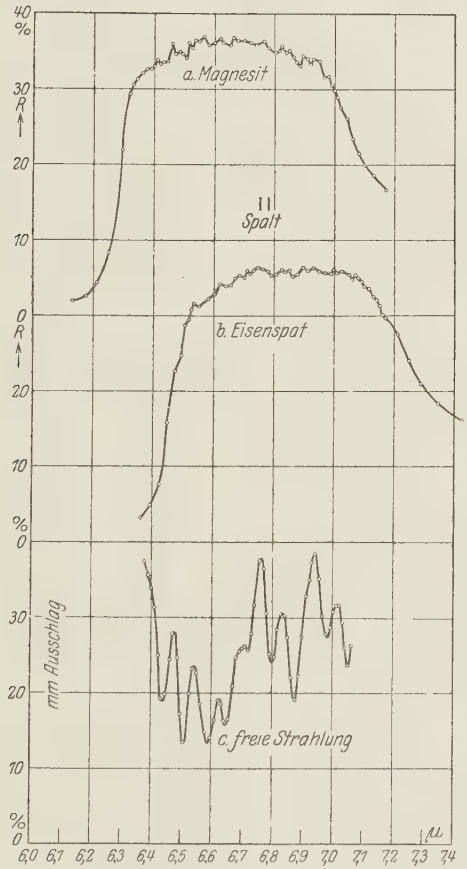
Beide Kurven zeigen fast die gleiche Form, den fast horizontalen Verlauf und die große Breite des Maximums. Sie kann wohl den Eindruck eines Doppelmaximums erwecken.

Coblentz[10]) gibt für Magnesit drei Maxima, bei 6,42 μ, 6,65 μ und 6,9 μ, für Eisenspat zwei Maxima, bei 6,6 μ und 7,1 μ.

---

[10]) Coblentz l. c.

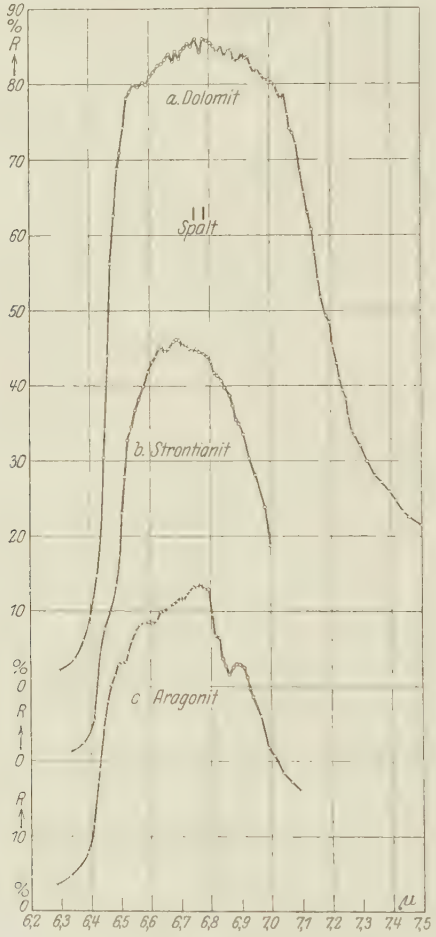
In meinen Messungen haben sie sich trotz der weit größeren Zahl der Beobachtungspunkte und mehrmaliger Neueinjustierung des Kristalls in keiner der Meßreihen gezeigt. Ich muß sie dem Einfluß des Wasserdampfes zuschreiben, der sich bei dem



Figur 2.

großen Punktabstand in Coblentz' Kurven als breite Einsenkung oder Erhebung zeigen muß, während er bei meinen ersten Messungen schmale Zacken hervorrief.

Die Kurve für Dolomit (Fig. 3a) zeigt eine so gleichmäßige Rundung, daß man daraus wohl kaum auf eine komplexe Struktur schließen würde. Der zur Verfügung stehende Kristall war senkrecht zur Achse geschnitten, und so ist aus der Kurve auch die Größe



Figur 3.

des Reflexionsvermögens für den ordentlichen Strahl gegen Silber zu entnehmen. Beim Dolomit fand Coblentz zwei Maxima

bei 6,58 μ und 6,95 μ. Sie traten bei meinen Messungen nicht auf. Ich schreibe sie ebenfalls den Störungen durch die Wasserdampfbande zu.

Strontianit, zweiachsig (Fig. 3b), war nur in einem derben Stück vorhanden. Das Maximum ist gegen die anderen Kurven auffallend schmal und zeigt zu kürzeren Wellen hin einen etwas steileren Abfall als zu längeren.

Schließlich ist in Fig. 3c der Verlauf des Reflexionsvermögens des Aragonit dargestellt. Die reflektierende Fläche war senkrecht zur zweiten Mittellinie orientiert. Es war also bei ihr nach den Messungen von Nyswander[11]) ein Doppelmaximum nicht zu erwarten. Die Kurve soll nur zeigen, wie mit Verminderung der Störungen durch den Wasserdampf auch die Zackenform der Matossischen Kurve verschwindet. Doch ganz scheint auch hier der Einfluß des Wasserdampfes nicht beseitigt zu sein. Das zeigen die starken Erhebungen bei 6,77 μ und 6,89 μ, die ziemlich genau mit den Maximis der Kurve für die einfallende Strahlung (Fig. 2 Kurve c) zusammenfallen.

---

[11]) Nyswander, Phys. Rev. 28 (1909); vgl. auch Cl. Schaefer und M. Schubert l. c. S. 331.

C. Messungen mit polarisiertem Licht.

Reflexionsmessungen an Flächen, die unter verschiedenen Winkeln gegen die optische Achse orientiert sind.

1. Die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens einer Kalkspatfläche von der Lage der optischen Achse.

Um das Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Lage der optischen Achse zu untersuchen, wurde der Kristall mit einer kreisförmigen Blende versehen und auf dem Spindelkasten einer Uhrmacherdrehbank befestigt, so daß er in einer vertikalen Ebene um eine horizontale Achse drehbar war. Er wurde so einjustiert, daß die Drehungsachse durch den Mittelpunkt der Blende ging und daß sich beim Drehen des Kristalls das Bild des Nernstbrenners auf dem Spektrometerspalt nicht bewegte. In den Strahlengang wurde der Polarisator gestellt. Die Schwingungen des elektrischen Vektors lagen in der Einfallsebene. Der Einfallswinkel am Kristall betrug etwa 10°.

Es wurden fünf Kalkspatflächen untersucht. Ihre Winkel gegen die Achse betrugen 0°, 33°, 45°, 57° und 70°. Die Messungen verliefen folgendermaßen:

Für eine bestimmte Wellenlänge wurden die Ausschläge des Mikroradiometers bei verschiedenen Azimuten der Kristallplatte gemessen, um den Verlauf des Reflexionsvermögens als Funktion der Lage des Hauptschnitts zur Einfallsebene zu bestimmen („Hauptschnitt“ nenne ich diejenige Ebene, in der die optische Achse liegt und die senkrecht zur Grenzfläche des Kristalls steht; unter „Azimut“ sei der Winkel des Hauptschnitts mit der Einfallsebene verstanden). Weiterhin genügte es dann, die Messungen nur in den beiden Stellungen des Kristalls vor-

zunehmen, bei denen sein Hauptschnitt mit der Einfallsebene bzw. der (zu ihr senkrechten) Polarisationsebene zusammenfiel. Der Quotient dieser beiden Werte wurde für die genannten Kalkspatflächen in Abhängigkeit von der Wellenlänge zwischen 6,40 μ und 7,10 μ bestimmt.

Die Eigenschwingung des Kalkspats bei 7 μ kommt dem ordentlichen Strahl zu, wird also durch das senkrecht zur Achse schwingende Licht angeregt. Das Reflexionsvermögen für das senkrecht zur Achse schwingende Licht steigt daher bei 7 μ auf ungefähr 90 %, während das Reflexionsvermögen für das parallel der Achse schwingende Licht merklich konstant gleich etwa 5 % ist. Es muß daher, wenn das einfallende Licht linear polarisiert ist, beim Drehen des Kristalls die Energie des reflektierten Lichtes variieren, falls die Kristallfläche nicht senkrecht zur Achse orientiert ist. Fällt der Hauptschnitt des Kristalls mit der Polarisationsebene zusammen, d. h. schwingt das einfallende Licht senkrecht zum Hauptschnitt, so ist das Reflexionsvermögen ein Maximum; denn die Komponente der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors parallel der Achse ist gleich Null. Fällt der Hauptschnitt mit der Einfallsebene zusammen, so erreicht die zur Achse parallele Komponente des elektrischen Vektors ihren größten Wert, das Reflexionsvermögen also seinen kleinsten. Trägt man für eine bestimmte Wellenlänge das Reflexionsvermögen als Funktion des Winkels φ zwischen Hauptschnitt und Einfallsebene auf, so ergeben sich Kurven, die sich darstellen lassen durch die Formel:

$$R_{max} \sin^2 \varphi + R_{min} \cos^2 \varphi.$$

Dabei bedeuten R_{max} das Reflexionsvermögen für die Stellung des Kristalls, bei der der Hauptschnitt mit der Polarisationsebene zusammenfällt (maximales Reflexionsvermögen), R_{min} das Reflexionsvermögen für die Stellung, bei der Hauptschnitt und Einfallsebene zusammenfallen (minimales Reflexionsvermögen) [12].

---

[12]) Vgl. auch J. Koch l. c. S. 11.

Beim Zusammenfallen des Hauptschnitts mit der Polarisationsebene (Stellung, bei der das Reflexionsvermögen seinen Maximalwert annimmt) tritt eine Komponente des einfallenden Lichtes parallel der Achse nicht auf. Daher liegt es nahe das maximale Reflexionsvermögen R_{max} als unabhängig von der kristallographischen Orientierung der reflektierenden Fläche anzunehmen, nämlich gleich dem Reflexionsvermögen des ordentlichen Strahles. Da aber beim Zusammenfallen des Hauptschnitts mit der Einfallsebene (= Schwingungsebene) die Schwingungen des Lichtvektors in eine zur Achse parallele und eine zu ihr senkrechte Komponente zerlegt werden können, wird das minimale Reflexionsvermögen R_{min} abhängig sein von der Lage der Achse gegen die Grenzfläche des Kristalls. Es wird um so kleiner sein, je kleiner der Winkel zwischen Achse und reflektierender Fläche ist, da mit Abnahme dieses Winkels die zur Achse parallele Komponente des Lichtvektors wächst. Ebenso muß dann der Quotient $R_{min} : R_{max}$ bei Abnahme des Winkels zwischen Achse und reflektierender Fläche abnehmen. Die Variation des Reflexionsvermögens beim Drehen des Kristalls (die ja durch das Verhältnis $R_{min} : R_{max}$ dargestellt wird, und zwar in der Weise, daß bei Abnahme des Quotienten $R_{min} : R_{max}$ die Variation wächst) wird also größer sein für Flächen, die unter kleineren Winkeln gegen die Achse geschnitten sind.

Betrachten wir nun bei einer bestimmten Fläche die Variation des Reflexionsvermögens beim Drehen des Kristalls (bzw. das Verhältnis $R_{min} : R_{max}$) in Abhängigkeit von der Wellenlänge:

Ebenso wie R_{max}, das Reflexionsvermögen für die Stellung: Hauptschnitt senkrecht Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes, das wir ja gleich dem Reflexionsvermögen des ordentlichen Strahls annahmen, wird auch R_{min}, das Reflexionsvermögen für die Stellung: Hauptschnitt in Einfallsebene (= Schwingungsebene) abhängig sein von der Wellenlänge. Es wäre nun naheliegend, anzunehmen, daß R_{min} in Abhängigkeit von der Wellenlänge denselben Verlauf zeigte wie R_{max}, nur einen geringeren

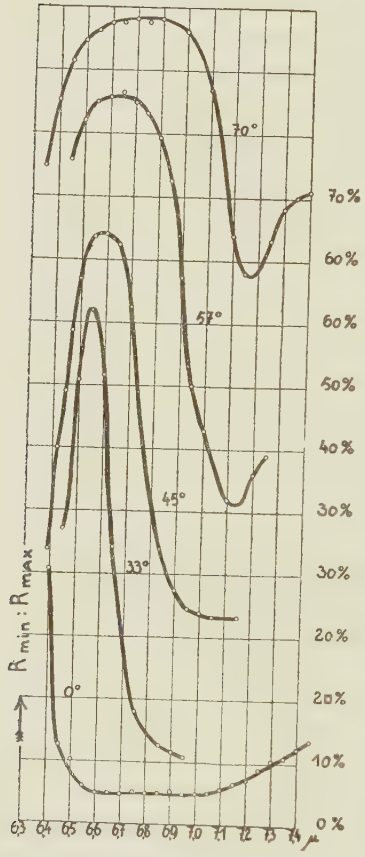
absoluten Wert besäße; denn die Schwingungen des auffallenden Lichtes lassen sich ja in eine zur Achse senkrechte und eine zu ihr parallele Komponente zerlegen, und das Reflexionsvermögen für parallel der Achse schwingendes Licht ist, wie schon gesagt wurde, unabhängig von der Wellenlänge und im Bereich der Eigenschwingung klein gegen das Reflexionsvermögen für senkrecht zur Achse schwingendes Licht. Das Verhältnis $R_{min} : R_{max}$ würde demnach im Bereiche der Eigenschwingung selbst überall annähernd konstant sein, dagegen nach kürzeren und längeren Wellen hin, wo sich der Wert des Reflexionsvermögens für das senkrecht zur Achse schwingende Licht dem des Reflexionsvermögens für das parallel der Achse schwingende nähert, sich stark ändern, und zwar ansteigen. So würden die Kurven, die $R_{min} : R_{max}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge darstellen, annähernd die Form eines U haben.

Ein solches Verhalten zeigt nur die parallel der Achse geschnittene Fläche, während die Messungen für die anderen Flächen ein durchaus anderes Bild geben. Die Kurven für $R_{min} : R_{max}$ zeigen allerdings zuerst einen Abstieg, steigen dann aber sehr steil an, fallen ebenso steil wieder ab und steigen langsam wieder auf, und zwar fällt der zweite starke Abstieg gerade in das Gebiet der Eigenschwingung hinein, d. h. die Größe der Variation des Reflexionsvermögens ändert sich gerade im Gebiete der Eigenschwingung stark mit der Wellenlänge.

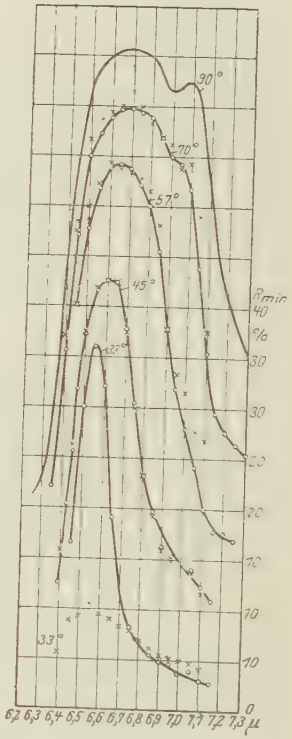
Der erste Abstieg der Kurven für $R_{min} : R_{max}$ ist sehr schwierig zu messen, da die reflektierte Energie sehr gering ist. Eine allzu große Verbreiterung des Spaltes verringert aber das Auflösungsvermögen der Apparatur so, daß das erste sehr scharfe Minimum dadurch fast verschwindet und das Maximum seine Schärfe und Höhe verliert. Dieselbe Schwierigkeit ergibt sich auch bei den unter kleinen Winkeln gegen die Achse geschnittenen Flächen für die Messung des Aufstiegs am langwelligen Ende der Kurve.

Es ist deshalb bei den Messungen am Kalkspat, die in Fig. 4 dargestellt sind, auf diesen Teil der Kurven verzichtet.

Die Figur zeigt die beschriebene Form der Kurven und ihre Abhängigkeit vom Winkel der Achse gegen die reflektierende Fläche. Für eine senkrecht zur Achse geschnittene Fläche verläuft die Kurve konstant bei 100 %. Bei der Kurve, die



Figur 4.



Figur 5.

an einer unter 70° gegen die Achse geschnittenen Fläche aufgenommen ist, zeigt sich eine schmale Einsenkung bei 7,15 μ, die sich bei den folgenden Kurven verbreitert und vertieft, so daß das Maximum immer schmaler und zu kürzeren Wellen ver-

schoben wird. Die Kurve für die parallel der Achse geschnittene Fläche zeigt, wie schon erwähnt wurde, den unseren Überlegungen entsprechenden Verlauf. Es sei noch betont, daß auf die absoluten Höhen der Maxima kein Wert zu legen ist, da die Apparaturpolarisation eine Richtung bevorzugt, die absoluten Daten also fälscht. Auf den Einfluß der Apparaturpolarisation wird weiter unten noch näher eingegangen.

Aus den Kurven der Fig. 4 ergibt sich folgendes:

Der Verlauf des Reflexionsvermögens einer Kalkspatfläche mit der Wellenlänge ist abhängig von der Lage des Hauptschnittes gegen die Polarisationsebene, und zwar in der Weise, daß bei Änderung der Lage des Hauptschnitts das Reflexionsvermögen im langwelligen Teil der Eigenschwingung stärker variiert als im kurzwelligen.

Ein Vergleich der Kurven für verschieden geschnittene Platten zeigt, daß bei Verkleinerung des Winkels der reflektierenden Fläche gegen die Achse das Gebiet starker Variation des Reflexionsvermögens sich verbreitert und die Stärke der Variation selbst wächst.

Der Verlauf des maximalen Reflexionsvermögens R_{max} einer Kristallfläche als Funktion der Wellenlänge ist (unserer Annahme auf S. 12 gemäß) unabhängig von der kristallographischen Orientierung der Fläche. Die eigentümliche Form der Kurven für das Verhältnis $R_{min} : R_{max}$ muß also bedingt sein durch den Verlauf der Kurven des minimalen Reflexionsvermögens, d. h. des Reflexionsvermögens in der Stellung: Achse in Einfallsebene (= Schwingungsebene des einfallenden Lichtes). Das besagt, daß sich der Verlauf des minimalen Reflexionsvermögens einer unter beliebigem Winkel gegen die Achse geschnittenen Fläche trotz der Konstanz des Reflexionsvermögens für das parallel der Achse schwingende Licht nicht direkt aus dem Verlauf des Reflexionsvermögens für das senkrecht zur Achse schwingende Licht bestimmen läßt, sondern eine neue Abhängigkeit von der Wellenlänge hinzukommt. Ich habe deshalb aus den Kurven der Fig. 4 das Reflexionsvermögen für die Stellung: Achse in

Einfallsebene durch Multiplikation mit der von Matossi[13]) gemessenen Kurve für das Reflexionsvermögen des ordentlichen Strahls berechnet und in Fig. 5 dargestellt. Den Kurven ist die Matossische Kurve beigefügt. Fig. 5 gibt folgendes Resultat:

Liegt die Achse des Kristalls in der Einfallsebene während das einfallende Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist (in der Einfallsebene schwingt), so verschiebt sich das Reflexionsmaximum mit Zunahme der Komponente des einfallenden Lichtes parallel der Achse (d. h. mit Abnahme des Winkels zwischen Achse und reflektierender Fläche) zu kürzeren Wellen hin.

Es sei darauf hingewiesen, daß eine solche Verschiebung nicht eintritt, wenn man die Komponente parallel der Achse dadurch ändert, daß man eine parallel zur Achse geschnittene Fläche unter verschiedene Winkel der Achse gegen die Einfallsebene stellt. Ich habe entsprechend den oben behandelten Fällen das Reflexionsvermögen einer parallel zur Achse geschnittenen Fläche für die Winkel 70°, 57°, 45° und 33° zwischen Achse und Einfallsebene gemessen und in allen Fällen den gleichen Verlauf des Reflexionsvermögens gefunden, wie er durch die von Matossi für das Reflexionsvermögen senkrecht zur Achse gemessene Kurve dargestellt wird. Nur die Höhe des Maximums nimmt bei Verkleinerung des Winkels der Achse gegen die Einfallsebene ab. Diese Tatsache rechtfertigt auch, daß zu den Reflexionsmessungen in natürlichem Licht bei Magnesit und Eisenspat parallel zur Achse geschnittene Flächen benutzt wurden.

Es ist nun noch zu untersuchen, ob unserer Annahme S. 12 und S. 15 gemäß das maximale Reflexionsvermögen unabhängig ist vom Winkel der Achse gegen die reflektierende Fläche. Ich habe für die Stellung des Kristalls, bei der der Hauptschnitt senkrecht zur Einfallsebene stand, das Reflexionsvermögen verschiedener Kristallflächen gegen das eines Silberspiegels gemessen. Die Apparatur war die im ersten Teil dieser Arbeit beschriebene; das einfallende Licht war senkrecht zur Einfallsebene polarisiert (seine Schwingungen lagen also in der Einfallsebene).

[13]) F. Matossi l. c.

Der Verlauf der Kurven stimmt völlig mit dem der Matossischen Kurve überein. Es erübrigt sich also, sie hier wiederzugeben. Ihre Höhe hingegen zeigt eine Abhängigkeit von der Orientierung der Flächen. Das maximale Reflexionsvermögen (6,7 μ) für die verschiedenen Flächen ist in Tab. I angegeben.

Tabelle I.

Winkel der Achse zur reflektierenden Fläche	Maximales Reflexionsvermögen
0°	89.6%
33°	85.0%
45°	68,0%
57°	81,3%
70°	85,3%
90° (Matossi)	90,7%

Wie die Tabelle zeigt, ist das maximale Reflexionsvermögen einer Kalkspatfläche — d. h. das Reflexionsvermögen in der Stellung: Hauptschnitt senkrecht Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors — am geringsten bei der Rhomboederfläche (45°) und wächst mit abnehmendem und zunehmendem Winkel der Fläche gegen die Achse. Der Wert für die Rhomboederfläche mag dadurch etwas herabgedrückt sein, daß ihre Oberfläche nicht so gut war wie die der übrigen Platten; jedoch kann dadurch der Effekt nicht vollständig erklärt werden, da er sich auch bei den anderen Flächen zeigt und sein systematischer Gang nicht dem Zufall zugeschrieben werden kann. Eine Erklärung der Abhängigkeit des maximalen Reflexionsvermögens vom Winkel der reflektierenden Fläche gegen die optische Achse des Kristalls ist mir nicht gelungen.

Für die Kurven der Fig. 5 ergibt diese Abhängigkeit nur eine Ungenauigkeit in der Höhe der Maxima, nicht im Verlauf der Kurven, auf den es uns ja allein ankommt. Die absoluten Höhen der Maxima sind schon wegen der Beeinflussung der Kurven der Fig. 4 durch die Apparaturpolarisation gefälscht.

Es wurde das Reflexionsvermögen für die Stellung: „Achse in Einfallsebene“ auch direkt durch Vergleich mit einem Silber-

spiegel bestimmt. Die Kurven zeigen denselben Verlauf wie die der Fig. 5, doch kommt ihre Form nicht so charakteristisch heraus, da zu den Messungen das Flußspatprisma nicht mehr zur Verfügung stand, ich mich also mit dem weit geringeren Auflösungsvermögen des Steinsalzprismas begnügen mußte. Auch wurde die Genauigkeit der Messungen durch die geringe Intensität des vom Kristall reflektierten Lichtes gegenüber dem vom Spiegel reflektierten gemindert. Ich habe deshalb für die Darstellung die errechneten Kurven vorgezogen.

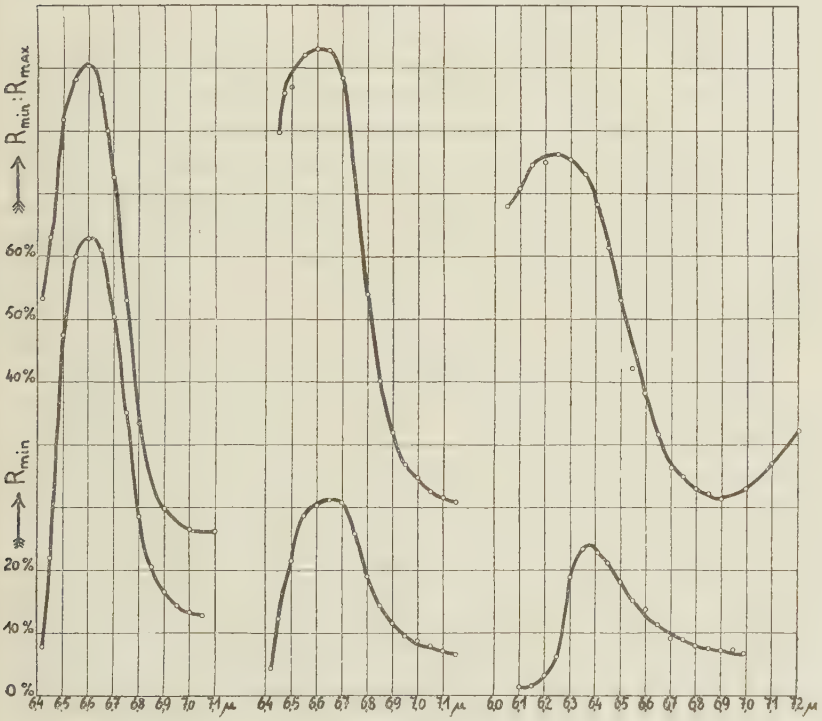
Ähnliche Versuche hat, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, John Koch[14]) ausgeführt. Er bestimmte das Reflexionsvermögen einer Kalkspat-Rhomboeder-Fläche in linear polarisiertem Licht für die Lage der Achse in der Polarisationsebene und der zur Polarisationsebene senkrechten Ebene. Er findet für die zweite Stellung, genau wie es die Fig. 5 zeigt, eine sehr starke Abnahme der Energie im langwelligen Teil der Eigenschwingung. Denselben Effekt findet er in geringerer Größe schon bei natürlichem Licht, was ich dem Einfluß seiner Apparaturpolarisation zuschreibe. Übrigens war bei Kochs Messungen die Polarisationsebene parallel der Einfallsebene. Doch ist dieser Unterschied gegen meine Versuchsanordnung für den Verlauf der Kurven nicht wesentlich, wie die gute Übereinstimmung mit meinen Resultaten zeigt. Ich habe zur Kontrolle auch Messungen mit der bei Koch benutzten Polarisatorstellung gemacht. Die Übereinstimmung mit den übrigen Messungen ist befriedigend.

Koch glaubt die Energieabnahme im langwelligen Gebiet der Eigenschwingung dem Verhalten des zweiten Maximums der Eigenschwingung zuschreiben zu müssen. Diesen Schluß halte ich für unrichtig, glaube vielmehr, daß der Effekt dem Reflexionsmaximum als Ganzem zukommt. Die sich beim Vergleich mehrerer Flächen zeigende Verbreiterung des Minimums greift nämlich, wie Fig. 5 zeigt, bei den unter kleinen Winkeln gegen die Achse geschnittenen Flächen weit in den Bereich des kurzwelligen Teil-

[14]) John Koch l. c.

maximums hinein. Für Koch war es deshalb naheliegend, die Intensitätsabnahme für eine Eigenschaft des langwelligen Maximums zu halten, weil er bei seinen Messungen an einer parallel zur Achse geschnittenen Fläche das kurzwellige Maximum bei 6,5 μ vermutet. Dieses Maximum, das auch in den Messungen von Coblentz auftritt, ist nach Matossis Angaben auf Störungen durch den Wasserdampf zurückzuführen. Es zeigt sich auch bei Koch nicht in allen Kurven.

2. Messungen an den Rhomboederflächen von Dolomit, Eisenspat und Magnesit.



Figur 6.

Um auch für andere Karbonate das Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Lage der optischen Achse zu bestimmen,

habe ich die oben beschriebenen Messungen noch an den Rhomboederflächen von Dolomit, Eisenspat und Magnesit ausgeführt. Es zeigt sich bei diesen derselbe Effekt wie beim Kalkspat. Fig. 6 gibt die gemessenen Kurven des Verhältnisses von minimal reflektierter zu maximal reflektierter Energie und die durch Multiplikation mit den entsprechenden Kurven der Fig. 2 und 3 daraus berechneten Kurven für den Verlauf des Reflexionsvermögens in der Stellung: Achse in Einfallsebene. Die Kurven für Dolomit und Eisenspat wurden mit Flußspatprisma, die für Magnesit mit Steinsalzprisma aufgenommen. Letztere zeigt wegen des geringeren Auflösungsvermögens der Apparatur das Maximum und Minimum weniger scharf.

Wegen der geringeren Höhe der Magnesit- und Eisenspatkurve der Fig. 3 gegenüber den Kurven, die das Reflexionsvermögen von Kalkspat und Dolomit senkrecht zur Achse geben, sind auch in Fig. 6 die Kurven für das Reflexionsvermögen beim Magnesit und Eisenspat niedriger als die entsprechenden Kurven für Dolomit und Kalkspat. Es sei betont, daß sämtliche untersuchten Karbonate einachsig sind.

3. Drudes Theorie der Reflexion an absorbierenden Kristallen.

P. Drude hat die Theorie der Reflexion des Lichtes an absorbierenden Kristallen auf Grund der Voigtschen Lichttheorie entwickelt[15]) und den Weg zur Berechnung der (im allgemeinen komplexen) Amplituden des reflektierten Lichtes aus den Amplituden des einfallenden gegeben. Bei Anwendung seiner Formeln auf die Reflexion an Kalkspat zeigt sich, daß das reflektierte Licht im allgemeinen elliptisch polarisiert ist, selbst wenn das einfallende senkrecht oder parallel zur Einfallsebene schwingt. Linear polarisiertes Licht erhält man nach der Reflexion außer bei senkrecht zur Achse geschnittenen Flächen nur wieder, wenn

---

[15]) P. Drude, Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 32 (1887). Eine Ableitung der Grundgleichungen und Grenzbedingungen auf Grund der Maxwellschen Theorie gibt Drude in den Göttinger Nachrichten 1892.

die Achse des Kristalls in der Einfallsebene oder der zu ihr senkrechten Ebene liegt.

Es sei u der Winkel zwischen Achse und reflektierender Fläche, $\sqrt{\alpha}$ und $\sqrt{\gamma}$ die komplexen Normalengeschwindigkeiten für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl. Wir setzen $\alpha = a + ia'$, $|\alpha| = A$, $\gamma = c$ also reell, d. h. wir vernachlässigen die Absorption des außerordentlichen Strahls. Das ist erlaubt, da, wie Probemessungen ergaben, eine 0,1 mm dicke Kalkspatplatte parallel der Achse etwa 50 % des auffallenden Lichtes durchläßt, dagegen senkrecht zur Achse keine Durchlässigkeit besitzt. Dann ist für den Fall in der Einfallsebene schwingenden Lichtes und senkrechter Inzidenz (was bei meinen Messungen ja annähernd zutraf):

Optische Achse in Einfallsebene

$$(1) \qquad R_{min} = \left| \frac{1 - \sqrt{m\alpha + n\gamma}}{1 + \sqrt{m\alpha + n\gamma}} \right|^2$$

$$= \frac{+\sqrt{A^2n^2 + 2acmn + c^2m^2} - \sqrt{2\{an^2 + cm^2 + \sqrt{A^2n^2 + 2acmn + c^2m^2}\}}}{+\sqrt{A^2n^2 + 2acmn + c^2m^2} + \sqrt{2\{an^2 + cm^2 + \sqrt{A^2n^2 + 2acmn + c^2m^2}\}}} = R_u$$

Optische Achse in Polarisationsebene:

$$(2) \qquad R_{max} = \left| \frac{1 - \sqrt{\alpha}}{1 + \sqrt{\alpha}} \right|^2$$

$$= \frac{1 + A - \sqrt{2(A + a)}}{1 + A + \sqrt{2(A + a)}} = R_{90}$$

$$m = \sin^2 u; \quad n = \cos^2 u.$$

Gleichung (2) zeigt, daß R_{max} tatsächlich unabhängig sein muß von der kristallographischen Orientierung der reflektierenden Fläche entsprechend unserer Annahme auf S. 12 und S. 15, aber entgegen dem Ergebnis der Messungen, das in Tabelle I dargestellt wurde.

Die Werte A, a und c lassen sich aus drei Beobachtungen

bestimmen. Aus ihnen berechnen sich die optischen Konstanten nach folgenden Formeln[16]):

$$n_0^2 = \frac{A+a}{2A^2}; \qquad \varkappa_0^2 = \frac{A-a}{A+a}; \qquad n_e^2 = \frac{1}{c}.$$

Die Rechnung ist von Herrn Dr. Matossi durchgeführt und mir freundlicherweise von ihm zur Verfügung gestellt. Er berechnet c aus dem Wert für $R_0 = \left(\frac{1-\sqrt{c}}{1+\sqrt{c}}\right)^2$, ferner A und a aus den Werten für R_{45} und R_{90}. Berechnet man nun rückwärts aus den erhaltenen Werten das minimale Reflexionsvermögen für die unter 33°, 57° und 70° gegen die Achse geschnittenen Flächen, so ergibt sich für R_{70} und R_{57} eine befriedigende Übereinstimmung. Für R_{33} dagegen ergibt sich eine völlige Unverträglichkeit von Beobachtung und Rechnung, deren Ursache noch nicht aufgeklärt ist, da sie der Ungenauigkeit der Messung, die zwar hier besonders groß ist, allein nicht zugeschrieben werden kann. Die errechneten Werte des minimalen Reflexionsvermögens sind in die Fig. 5 mit eingetragen.

4. Die Apparaturpolarisation.

Schließlich ist noch zu untersuchen, ob bei der Kompliziertheit des Reflexionsvorganges die Messungen nicht durch äußere Einflüsse gefälscht sind.

Falsche Strahlung war in meßbarer Stärke nicht vorhanden. Auch Fehler durch unvollständige Polarisation des einfallenden Lichtes machten sich nicht bemerkbar. Der einzige Faktor also, der eine systematische Fälschung der Messungen hätte verursachen können, ist die Apparaturpolarisation. Sie wurde in folgender Weise gemessen:

In den Strahlengang des natürlichen Lichtes wurde eine parallel zur Achse geschnittene 0,07 mm dicke Kalkspatplatte

---

[16]) E. C. Müller, Optische Studien am Antimonglanz, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie u. Paläontologie, Beilage Bd. 17. (1903).

gestellt, die auf einer vertikal stehenden kreisförmigen, um ihren Mittelpunkt in der Vertikalebene drehbaren Blende befestigt war. Da das senkrecht zur Achse schwingende Licht von dem Kristall vollständig absorbiert wird, wirkt eine solche Platte im Bereich der Eigenschwingung des ordentlichen Strahls als Polarisator. Es wurden nun die Ausschläge des Mikroradiometers bestimmt, wenn die optische Achse der Platte parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene lag. Die Ergebnisse der Messungen zeigt Tabelle II:

Tabelle II.

	Ausschläge des Mikroradiometers			
	a	b		
	Achse ∥ Einfalls-	Achse ⊥ Einfalls-		
Wellenlänge	ebene	ebene	$q = b : a$	$100 - q$
6 4 μ	10,50	7,88	75,1 %	24,9 %
6,5 μ	13,90	10,34	74,5 %	25,5 %
6,6 μ	16,58	12,44	75,1 %	24,9 %
6,7 μ	18,98	14,14	74,6 %	25,4 %
6,8 μ	18,70	14,10	75,4 %	24,6 %
6,9 μ	18,12	13,80	76,1 %	23,9 %
7,0 μ	17,62	13,08	74,1 %	25,9 %
7,1 μ	16,86	12,48	74,1 %	25,9 %
7,2 μ	16,20	12,06	74.5 %	25,5 %
		Mittel	74,8 %	25,2 %

Die letzte Spalte der Tabelle gibt die Schwächung des senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Lichtes durch die Apparaturpolarisation. Die Tabelle zeigt, daß sie, wie schon gesagt wurde, im Bereich der ganzen Eigenschwingung innerhalb der Meßgenauigkeit konstant ist.

Ist das reflektierte Licht elliptisch polarisiert, so kann die Apparaturpolarisation trotz ihrer Konstanz den Verlauf der Reflexionskurven ändern. Wenn nämlich die Form oder Lage der Schwingungsellipse des reflektierten Lichtes mit der Wellenlänge variiert, muß für verschiedene Wellenlängen eine verschieden starke Schwächung des reflektierten Lichtes durch die Apparaturpolarisation auftreten. Nun zeigt die Drudesche

Theorie, daß beim Zusammenfallen des Hauptschnitts sowohl mit der Einfallsebene wie mit der zu ihr senkrechten Polarisationsebene (die Schwingungen des elektrischen Vektors des einfallenden Lichtes lagen in der Einfallsebene) das reflektierte Licht linear polarisiert ist; und zwar ändert sich seine Schwingungsrichtung bei Änderung der Wellenlänge nicht. Es kann also für diese beiden Stellungen des Kristalls die Schwächung der Intensität des reflektierten Lichtes durch die Apparaturpolarisation nicht abhängig sein von der Wellenlänge und somit auch die Form der Reflexionskurven durch sie nicht beeinflußt werden. Eine Fälschung der Resultate durch die Apparaturpolarisation liegt also nicht vor.

D. Zusammenfassung.

Der Verlauf des Reflexionsvermögens senkrecht zur optischen Achse wurde bei Magnesit, Eisenspat, Dolomit und Strontianit im Gebiet der kurzwelligen Eigenschwingung des ordentlichen Strahls gemessen. Eine Aufspaltung des Reflexionsmaximums konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Verlauf des Reflexionsvermögens bei einachsigen Karbonaten im Gebiet der kurzwelligen Eigenschwingung ist abhängig vom Azimut des Hauptschnittes des Kristalls gegen die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes, und zwar in der Weise, daß bei Änderung des Azimuts das Reflexionsvermögen im langwelligen Gebiet stärker variiert als im kurzwelligen. Das Gebiet starker Variation und die Stärke der Variation selbst wächst bei Verkleinerung des Winkels zwischen Achse und reflektierender Fläche.

Die Apparaturpolarisation wurde bestimmt und ihr Einfluß auf die Messungen des Reflexionsvermögens diskutiert.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Cl. Schaefer meinen herzlichsten Dank zu sagen für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse, mit dem er mir bei Ausführung der Arbeit und bei meinen Studien stets freundlich zur Seite gestanden hat.

Zu großem Dank bin ich sodann Herrn Dr. F. Matossi verpflichtet für seinen Rat und die Überlassung seiner Ergebnisse.

Lebenslauf.

Ich, Florenz Dane, wurde geboren am 30. Januar 1902 zu Emmerich als Sohn des Notars Justizrat Florenz Dane, jetzt wohnhaft zu Düsseldorf, und seiner Gattin Paula, geb. Kiel. Ich bin preußischer Staatsangehörigkeit und katholischer Konfession. Ich besuchte vier Jahre die Volksschule, darauf drei Jahre das humanistische Gymnasium zu Emmerich. Von 1915 ab besuchte ich das Hohenzollern-Gymnasium zu Düsseldorf, wo ich Ostern 1921 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1921 studierte ich in Bonn und im Wintersemester 1921/22 in Freiburg i. Br. Rechtswissenschaften. Seit Ostern 1922 studiere ich Naturwissenschaften, in der Hauptsache Physik, Mathematik und Geographie. Und zwar studierte ich bis Ostern 1923 in Freiburg, dann zwei Semester in München und seit Ostern 1924 in Marburg. Seit Herbst 1924 war ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Das Rigorosum bestand ich am 21. März 1927. Seitdem halte ich mich weiter zu Studienzwecken in Marburg auf.

Meine akademischen Lehrer waren: in Bonn: Partsch, Zitelmann; in Freiburg: Deecke, Heffter, Himstedt, Königsberger, Loewy, Wieland, Gurlitt; in München: Böhm, Dingler, Kienle, Perron, Sommerfeld, Volk, Wentzel, Wölfflin, Finsterwalder, v. Dyck, Zenneck; in Marburg: v. Auwers, Berek, Döring, Hagen, Heidegger, Hildebrand, Jaeck, Neumann, Schaefer, Schenk, Schultze Jena, F. A. Schulze, Schwantke, Senftleben, Stephani, Thiel. Ihnen allen bin ich sehr zu Dank verpflichtet.